

Introducció

Els raigs X van ser descoberts el 1895 per Röntgen mentre investigava sobre l'ús dels tubs de raigs catòdics. Va trobar una radiació per ell desconeguda i per això la va nomenar "X". Va trobar que es propagaven en línia recta, podien impressionar una placa fotogràfica, no es desviaven amb camps magnètics o elèctrics i tenien una gran capacitat de penetració, però no va poder-ne determinar la naturalesa.

De fet, els treballs que han donat importància als raigs X aplicats a la Cristal·lografia no estaven encaminats a l'estudi dels cristalls, sinó a conèixer la naturalesa d'aquesta radiació. A primers del segle vint, Laue tractava de demostrar que els raigs X eren una radiació electromagnètica de longitud d'ona molt més petita que la llum visible i per això va fer servir cristalls (els quals es suposava que eren periòdics) com reticle de difracció. Aquest intent no va servir per demostrar si els raigs X eren una radiació electromagnètica o no, que es va demostrar per altres camins, però en canvi va representar un pas transcendent per l'estudi de la matèria cristal·lina.

L'impuls important el va donar W.L. Bragg poc després dels assaigs de Laue, ell va aprofitar els espectres de difracció per a l'anàlisi de les estructures cristal·lines. Ara se sap que els raigs X són una radiació electromagnètica de longitud d'ona del mateix ordre de magnitud que les distàncies interatòmiques (entre 0.5 i 10 Å) i la xarxa cristal·lina pot difractar-los. Com que la difracció depèn d'aquestes distàncies i de la seva periodicitat, coneixent els paràmetres experimentals podem obtenir informació sobre el cristalls.

Així doncs, la difracció dels raigs X pels cristalls permet, per una banda investigar el propi cristall i determinar-ne la simetria i l'estructura i per altre, si es disposa d'un patronatge prou important, identificar aquests cristalls, tècnica que ha esdevingut rutinària en molts camps de la Química, la Geologia, etc.

Interacció amb la matèria

A part de la difracció que es desenvoluparà més extensament en aquest text, quan la radiació X incideix sobre un cos qualsevol es produeixen una sèrie de fenòmens, alguns dels quals es descriuen aquí perquè tenen alguna importància en l'estudi de la difracció. Per tant, no es planteja una secció exhaustiva de descripció d'allò que succeeix entre els raigs X i la matèria, sinó una breu descripció dels processos més significatius a efectes de la comprensió d'aquest text.

Fluorescència

Els raigs X són una radiació d'alta energia i elevat poder de penetració. Quan interaccionen amb qualsevol substància arrenquen electrons dels diversos orbitals dels àtoms i creen "forats" que són immediatament reomplerts per electrons procedents d'orbitals de major energia del propi àtom. Aquests, alhora, alliberen part de la seva energia (la diferència entre la de l'orbital de partida i del d'arribada) en forma de radiació electromagnètica, d'energies discretes compreses entre els raigs X i l'infraroig. En compliment del primer principi de la Termodinàmica, la radiació emesa ha de ser d'una energia menor que la radiació excitant (o primària) i, per tant, de longituds d'ona més llargues que la radiació excitant. Això vol dir que la part de raigs X emesa com a fluorescència no pot tenir energies superiors a l'excitació.

Com que les diferències d'energies entre els diferents nivells energètics dels àtoms són discretes (fixes per a cada àtom en cada substància), l'emissió únicament està formada per determinades freqüències, que corresponen precisament a les diferències energètiques entre nivells atòmics.

Aquesta emissió, produïda per l'excitació amb una radiació electromagnètica, es coneix com a fluorescència i com que les seves energies són característiques dels àtoms que formen el cos excitat, es pot aprofitar com a tècnica d'anàlisi química dels elements que formen una determinada mostra.

Difusió de Rayleigh (o elàstica)

Com que la radiació X és una ona electromagnètica, porta associat un camp elèctric variable segons la freqüència de la radiació. Quan aquest camp arriba a una partícula carregada la desplaça segons la seva càrrega positiva o negativa i aquesta partícula entra en vibració seguint la freqüència de l'ona excitant.

(per a més detalls sobre interacció entre ones i matèria vegeu <http://www.cristalografia.info/optica/4-interacció.pdf>)

Els nuclis dels àtoms són massa grans per seguir la freqüència d'oscil·lació del camp elèctric però, en canvi, la poca massa dels electrons els permet vibrar amb el mateix període que l'ona incident. En aquestes condicions (una partícula carregada oscil·lant) cada electró es converteix en un dipol que emet energia en forma de radiació electromagnètica de la freqüència de la seva oscil·lació. És a dir, cada electró es converteix en una font de radiació X de la mateixa freqüència que la incident però d'intensitat molt menor. És el que es coneix com difusió de Rayleigh, coherent o elàstica i és la que donarà lloc a la difracció dels raigs X en el cas d'estructures periòdiques.

Difusió de Compton (o inelàstica)

Aquesta difusió comporta un canvi de longitud d'ona i la radiació emesa és de menor energia que la incident. La diferència d'energies entre ambdues, que no es pot perdre, és acumulada per l'àtom en forma de vibració residual, canvis d'estats energètics, etc. Es tracta de la difusió de Compton, inelàstica o incoherent. La seva intensitat és molt més petita que la difusió de Rayleigh i provoca un fons de radiació contínua.

Absorció

Quan un feix de raigs X d'intensitat I_0 travessa un cos, surt per la banda oposada a l'entrada amb menor intensitat, fenomen que es pot expressar amb la clàssica equació:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

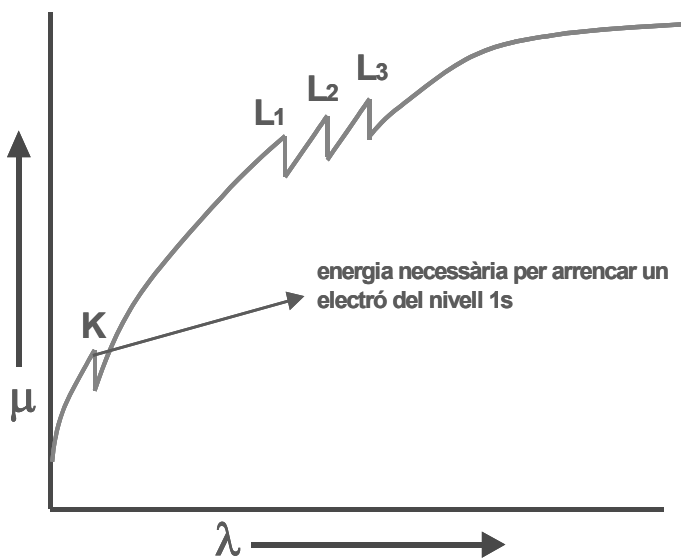
on I_0 és la intensitat incident, I la final, μ el coeficient d'absorció lineal i x el gruix travessat.

El coeficient d'absorció depèn de la composició del cos travessat i de les seves condicions físiques (estructura cristal·lina, pressió, estat de la substància – líquida, sòlida, gasosa -, etc.). Per això és més pràctic fer servir un coeficient independent d'aquests paràmetres i que es pot deduir fer intervenir la densitat (ρ)

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot x \rho}$$

on l'expressió μ/ρ es coneix com a coeficient d'absorció màssic (característic de cada element i longitud d'ona incident), mentre $x \cdot \rho$ és la massa per unitat d'àrea de la mostra. Com que, en general, les substàncies no estan formades per un únic element, si les fraccions de pes de cada element d'una mostra són p_i , els coeficients d'absorció màssic per una determinada longitud d'ona són

$$\frac{\mu}{\rho} = p_i \left(\frac{\mu}{\rho_i} \right).$$



La dispersió del coeficient d'absorció màssic del bari respon a una figura com la que es mostra. La corba presenta discontinuïtats a 0.37Å, 2.068Å, 2.204Å i 2.363Å, que corresponen a 37.43KeV, 5.99KeV, 5.63KeV i 5.25KeV respectivament. Aquestes són les energies necessàries per arrencar electrons de les capes K, L_I, L_{II} i L_{III} dels àtoms de bari i per això els pics d'absorció es denominen amb aquestes lletres.

Producció de raigs X

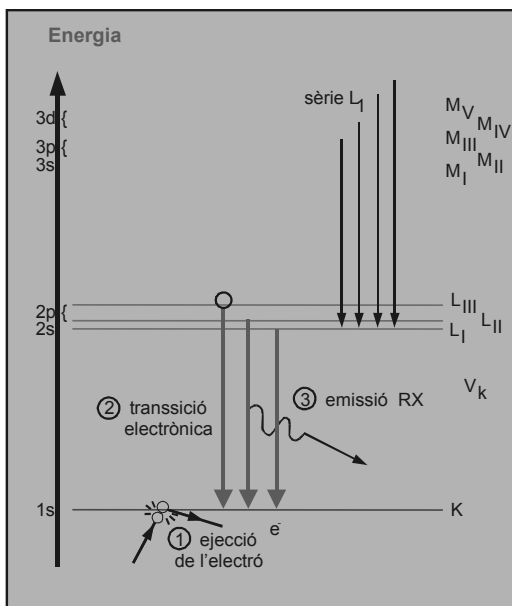
Els raigs X que s'utilitzen en els diversos equip experimentals es produeixen, normalment, pel bombardeig d'una placa d'un metall amb electrons accelerats. Si es fan impactar electrons a gran velocitat sobre un cos, aquests penetren profundament en els àtoms que el formen i arrenquen electrons dels nivells inferiors (K, L, etc.). Els forats creats són immediatament omplerts per electrons procedents dels nivells d'energia superior (és un procés idèntic al descrit anteriorment per la fluorescència), que alliberen la diferència d'energia en forma de radiació electromagnètica.

Sigui ΔE la diferència d'energia entre dos nivells (L i K, per exemple), la freqüència (ν) emesa per aquest salt electrònic, d'acord amb la condició de freqüència d'Einstein és:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad \text{on } h \text{ és la constant de Planck}$$

com que $\nu = \frac{c}{\lambda}$, l'expressió anterior queda:

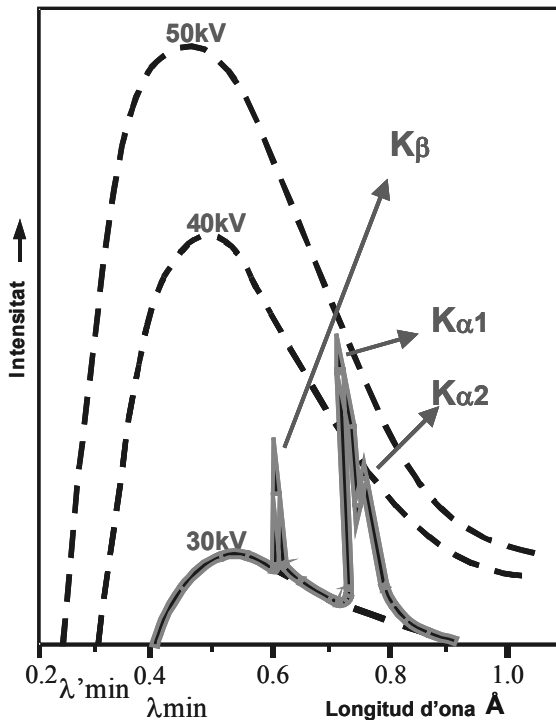
$$\frac{c}{\lambda} = \frac{\Delta E}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{c \cdot h}{\Delta E}$$



Esquema dels salts energètics que tenen lloc en excitar un àtom i arrencar un electró dels orbitals interns

i com que c i h són constants, la longitud d'ona de la radiació X emesa només depèn la diferència d'energia entre els orbitals implicats. Per una major diferència d'energia la longitud emesa serà menor i viceversa.

Com que les diferències d'energies entre orbitals són discretes, l'emissió produïda per un bombardeig d'electrons estarà formada per una sèrie de línies de longituds d'ona característiques de cada tipus d'àtom, és el que es coneix com "espectre característic". Les línies d'aquest espectre es denominen amb la lletra del nivell excitat i un



Espectre característic format pels pics d'emissió K, més el fons de radiació contínua, que s'ha representat per a diferents corrents d'acceleració (30 kV, 40kV i 50kV).

subíndex segons el nivell d'on els electrons procedeixen, així les radiacions emeses per electrons que arriben a la capa K s'anomenen K, $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ les que corresponen a salts des dels nivells L_I i L_{II} , K_{β} des del nivell M, etc.

A més, existeix un fons de radiació contínua produïda per col·lisions entre electrons i els nuclis i per altres que són frenats per altres mecanismes, l'energia dels quals es transforma parcialment en calor i parcialment en raigs X. Com que aquests impactes són aleatoris, l'efecte és un fons continu de radiació, on la longitud d'ona més petita depèn de l'energia del feix d'electrons, segons l'expressió:

$$\lambda_s = \frac{12.4}{V}$$

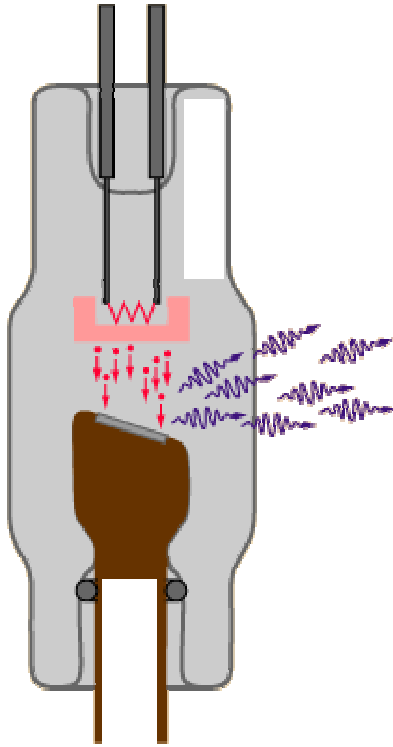
on V és el voltatge usat per accelerat els electrons.

Tub de raigs X

Un tub per produir raigs X consta dels següents elements:

- una base metàl·lica refrigerada que suporta la placa metàl·lica (ànode) que serà bombardejada pels electrons,
- un filament que es posa incandescent mitjançant el pas d'un corrent elèctric de pocs mA,
- un sistema elèctric que estableix una diferència de potencial d'alguns KV entre l'ànode i el filament,
- un tub que tanca el conjunt, en el que es fa el buit per evitar que es cremi el filament i que té dos o quatre finestres de beril per permetre la sortida dels raigs X emesos pel càtode.

Amb aquesta disposició, si es fa passar un corrent elèctric pel filament, aquest es posa incandescent i emet electrons, que la diferència de potencial amb el ànode accelera contra aquest i es produeix l'emissió de raigs X en totes direccions. Per evitar l'escalfament del ànode degut als electrons que impacten amb els nuclis, el bloc metàl·lic que el suporta té un circuit de refrigeració.



Esquema d'un tub de raigs X.

Amb aquest sistema de producció, les longituds d'ona de la radiació emesa depèn del metall que forma l'ànode, per això es descriu l'ànode pel metall i es parla de "tubs de coure, de wolframí, de crom", etc. Per bé que, com s'explicarà seguidament, només alguna de les freqüències emeses pel tub s'aprofiten per produir la difracció.

D'altra banda, les condicions d'excitació del filament (la intensitat del corrent que s'hi fa passar) i la diferència de potencial entre aquest i l'ànode condicionen la qualitat del feix emès (intensitat, fons de radiació, etc.).

Filtres per a raigs X

L'emissió del tub consta d'un espectre format per diverses línies de certes longituds d'ona, normalment el doblet $K_{\alpha 1+2}$ i la K_{β} , més el fons de radiació contínua. Per la majoria dels usos es necessita una radiació el més monocromàtica possible, de manera que l'emissió del tub ha de ser filtrada per obtenir una radiació més adequada a les necessitats.

Per això es poden fer servir làmines metàl·liques d'un metall de número atòmic immediatament inferior al del ànode. Com s'ha vist, la discontinuïtat en la dispersió de l'absorció correspon a l'energia que emetria el nivell corresponent. Per exemple, la línia K_{α} del coure té una longitud d'ona 1.54Å, mentre que la del Ni és 1.49Å, així doncs es

pot usar una plaqueta de níquel per filtrar l'emissió d'un ànode de coure. A la figura es mostren superposats l'espectre d'emissió del coure i la dispersió de l'absorció del níquel. Com que la màxima absorció es produeix a la zona d'emissió de la K_{β} Cu, la intensitat d'aquesta línia queda molt disminuïda, així com part del fons de radiació contínua, de manera que s'obté una radiació filtrada fortament monocromàtica respecte de l'emesa directament pel tub.

Aquests no són els únics filtres que s'utilitzen en els treballs amb raigs X. De fet per obtenir una radiació monocromàtica, sense radiació de fons ni residuals d'altres línies, se solen usar filtres basats en el fenomen de la difracció de raigs. Òbviament, a aquesta alçada del text no sembla prudent introduir l'explicació d'aquests filtres en aquest punt.

